

## 수용성 접착제 경화 공정용 제습 막 건조기 시스템의 효과

유서윤 · 임충선 · 서봉국<sup>†</sup>

한국화학연구원 화학산업고도화센터  
(2016년 5월 10일 접수, 2016년 6월 7일 수정, 2016년 6월 10일 채택)

## The Effects of the Dehumidifying Membrane Dryer for the Curing Processes of Waterborne Adhesives

Seoyoon Yu, Choong-Sun Lim, and Bongkuk Seo<sup>†</sup>

Center for Chemical Industry Development, Korea Research Institute of Chemical Technology, Ulsan, Korea  
(Received March 10, 2016; Revised June 7, 2016; Accepted June 10, 2016)

**요약:** 수용성 접착제의 경화 공정은 일반적으로 열풍건조기를 대부분 사용하고 있다. 열풍건조기는 열에 의해서만 수용성 접착제를 경화시키는 방법으로서, 충분한 경화를 위해 100°C 이상의 높은 온도와 최소 20 min 이상의 경화 공정을 요구하는 단점을 가지고 있다. 경화 과정 중에 온도가 너무 높을 경우, 접착제의 점도가 낮아져 접착에 방해가 될 수 있으며, 경화 과정 중에 발생하는 수분에 의해 경화 조건이 일정하게 유지되기 어렵다. 본 연구에서는 제습 막 건조기 시스템을 활용하여, 수용성 접착제의 경화 공정을 일정하게 유지시키고 공정 중의 제습을 통해 건조공기의 공급으로 경화시간을 단축하고자 한다. 제습 막 건조기 시스템을 활용한 최적의 경화 조건을 찾고, 제습 막 건조기 시스템의 효과를 확인하기 위하여, 제습 막 건조기와 강제순환 건조기를 적용한 경화 과정을 통해 접착력(peel strength)을 측정하여 비교 분석해 보았다.

**Abstract:** The curing processes of waterborne adhesives are in general undergone by using hot-air dryer. The hot-air dryer curing the adhesives with heat has a disadvantage of requiring high temperature over 100°C as well as curing time as long as 20 min. When it comes to the heat control, high temperature open disturbs the adhesion of substrates by extremely lowering the viscosity of the adhesives. Furthermore, the humidity resulting from the drying process makes the curing condition irregularly. In this report, dehumidifying membrane dryer was used in order to keep the curing process same by removing humidity caused by the evaporation of water during the drying process, and to shorten the curing time. Here, we compared the peel strength of attached substrates in the dehumidifying membrane dryer to find out appropriate curing condition and confirm the effects of the dehumidifying membrane.

**Keywords:** Waterborne adhesive, Curing condition, Membrane dryer, Peel strength

### 1. 서 론

폴리프로필렌은 가장 널리 알려져 있는 범용 열가소성 플라스틱으로써, 용이한 가공성, 훌륭한 물리적, 열역학적 성질, 재활용 가능, 낮은 가격 때문에 특이나 자동차, 의학 장치, 전자 등의 응용범위가 다양하다[1-4]. 그러나 폴리프로필렌의 낮은 표면에너지 성질로 인해 접착소재와 피착 표면과의 상호작용이 적어 다른 극성 물질에 비해 낮은 접착력을 가지고 있다[5,6]. 이러한 성질은 자동차 산업에서의 폴리프로필렌

사용에 큰 제한을 가져다준다.

폴리프로필렌 적용 확장을 위해 플라즈마 처리를 이용한 표면 기능화, wet oxidative etching, 물리적 blending chemistry, 화학적 변형[7,8]과 chlorinated polyolefin (CPO)와 같은 접착 유도제를 첨가하는 방법[9-11]을 이용하여 표면장력을 증가시키으로써, 다른 물질과의 접착력을 향상시킬 수 있는 다양한 방법들의 연구가 진행되어 왔다. 폴리프로필렌의 표면 기능화는 깨끗하고 환경친화적인 방법이지만, 산업적인 측면에서 가격 경쟁력이 낮은 단점을 가지고 있다. CPO는 화학적으로 해로운 부산물을 만드는 톨루엔, 자일렌과 같은 유기 용제의 혼합물에 용해된 형태로 만들

<sup>†</sup>Corresponding author: Bongkuk Seo (bksea@kriict.re.kr)

어진다[12]. 또한, CPO는 낮은 열안정성, 좋지 않은 weather resistance, de-chlorination에 의한 금속 부식과 같은 결함들을 가지고 있다고 알려져 있다.

본 연구에서는 폴리프로필렌과 폴리우레탄계 가죽 피착제에 접착 가능한 환경친화적인 수용성 접착제를 합성하여 접착물성을 평가하고자 하였다. 수용성 접착제의 경화 공정은 피착제와의 접합 강도를 발현하기 위한 중요한 과정이며, 또한 제품의 양산성 및 품질 안정성과 밀접한 관계가 있으므로, 접착제의 경화 공정은 에너지 저감, 친환경 측면에서 효율적이고 체계화된 조건에서 설계, 운전, 관리될 필요가 있다. 수용성 접착제의 경화 공정은 일반적으로 열풍 건조기를 사용하고 있다[13-16]. 수용성 접착제를 열에 의해서만 경화시키는 방법은 효과가 적어 충분한 경화를 위해 높은 온도를 요구한다. 대부분 100°C 이상에서 최소 20 min 이상의 경화 조건을 거쳐 수용성 접착제의 수분을 제거해야 접착을 진행할 수 있다. 경화 과정 중에 온도가 너무 높을 경우, 접착제의 점도가 낮아져 접착에 방해가 될 수 있으며, 경화 과정 중에 발생하는 수분에 의해 경화 조건이 일정하게 유지되지 않을 수도 있다. 작업장에 따라서 온도, 습도, 피착제의 가공도, 풍량, 접착제의 양 등의 조건에 따라서 경화 조건이 달라지므로 경화 조건을 일정하게 유지해야 한다. 경화 조건을 일정하게 유지하기 위해 건조기 내부의 온도와 습도를 일정하게 유지시켜 주어야 하며, 경화 과정에서 발생하는 수분은 건조기 내부의 습도에 영향을 주므로 많은 양의 접착제를 사용하더라도 건조기 내부의 습도를 일정하게 유지시켜 줄 필요가 있다.

본 연구에서는 합성된 수용성 접착제의 경화 공정을 일정하게 유지하고, 공정 중의 제습을 통해 경화 시간을 단축하는 방법인 제습 막 건조기 시스템을 활용한 최적의 경화 조건을 찾고, 제습 막 건조기 시스템의 효과를 확인하기 위하여, 제습 막 건조기와 강제순환 건조기를 적용한 경화 공정을 통해 접착력(adhesive strength)을 측정하여 비교 분석해 보았다. 또한, 접착력이 잘 나온 시편과 그렇지 않은 시편의 morphology를 확인하기 위해 FE-SEM을 측정하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

본 연구에 사용된 styrene butadiene rubber (SBR, KSL-103)은 카르복시 변성 스티렌-부타디엔 공중합체 라텍스로서, 한국금호석유화학(Seoul, South Korea)에서 구매하였으며, 2-hydroxy ethyl methacrylate (HEMA)는 Junsei Chemical (Tokyo, Japan)에서 구매하였다. Ammonium persulfate (APS)는 Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA)

에서 구매하여 initiator로서 사용되었으며, 수용성 PP-grafted maleic anhydride (PP-g-MAH)는 amine compound (GENPOLY GW-9566)로 처리되어 Genchem (Ulsan, South Korea)에서 공급받아 사용되었다. PP-g-MAH의 입자크기는 88 nm, 분자량은 40,000 g/mol이다. 폴리프로필렌과 폴리우레탄계 가죽 피착제는 접착력 측정(peel strength test)을 진행하기 위해 사용되며, 이는 Daemi (Ulsan, South Korea)에서 공급받아 사용되었다.

### 2.2. 접착제 합성

수성 접착제는 알려진 방법에 따라 합성되었다[17]. KSL-103 (98.27%)를 heating mantle, mechanical stirrer, 온도계, reflux condenser, 질소 inlet을 갖춘 3 L 크기의 5-necked glass flask에 넣는다. HEMA 20.6 g (1.63 wt%)와 APS initiator 1.2 g (0.10 wt%)를 2 h에 걸쳐 flask에 dropping시킨 후, reaction mixture는 70~80°C에서 몇 시간 교반시켜 SBR-g-HEMA를 합성한다. 얻은 SBR-g-HEMA를 3 L flask에 넣고 실온에서 10 min 동안 같은 몰 비의 PP-g-MAH를 dropping시킨 후, 25 min 동안 교반시킨다.

### 2.3. 폴리프로필렌 시편 전처리

접착력을 측정하기 전, 우선 폴리프로필렌 시편의 표면을 다음 방법과 같이 처리하였다. (1) 용제 세정 : 폴리프로필렌 피착제 표면의 오염물질을 제거하기 위해 isopropyl alcohol (IPA)로 세정한다. (2) 건조 : dry air를 이용하여 피착제 표면을 건조시킨다.

### 2.4. 접착제 도포 및 경화 공정

제습 막 건조기 시스템의 접착 성능에 미치는 영향을 알아보기 위해, 제습 막 건조기와 강제순환 건조기를 적용하여 경화 공정을 진행하였다. 제습 막 건조기 시스템은 Figure 1에서 나타내고 있으며, 이는 membrane dryer, drain separator, compressor로 구성되어 있다. 경화 과정 중에 발생하는 수분은 Figure 2와 같이 polysulfone polymer (PSF) hollow fibers로 구성된 membrane dryer module에 의해 연속적으로 건조함으로써, 경화 시간을 단축하여 경화 공정의 효율을 향상시킨다.

피착제 표면에 접착제를 도포하는 방법은 다음과 같다. (1) 스프레이 코팅 : 100 mm × 100 mm 크기의 폴리프로필렌과 폴리우레탄계 가죽 피착제에 각각 3 g, 10 g의 수성 접착제를 스프레이건을 이용하여 도포한다. (2) 경화 : 제습 막 건조기와 강제순환 건조기를 이용하여 시편들을 70°C 혹은 80°C 온도조건에서 5, 10, 15 min 간격으로 건조시킨다. (3) 압착 : 폴리프로필렌 피착제는 프레스기를 이용하여 폴리우레탄계 가

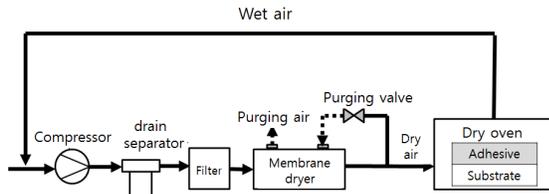


Figure 1. Schematic diagram of the membrane dryer system.

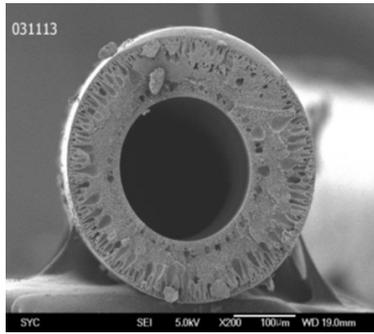


Figure 2. SEM image for the cross-sectional view of the hollow fiber of in membrane dryer.

죽 피착제에 붙인다. (4) 절단 : 시편들을 ASTM D903-98 규격에 맞추어 100 mm × 25 mm 크기로 절단시킨다.

### 2.5. 접착 성능 조사

시편들의 접착력 측정을 위한 peel strength test는 universal testing machine (UTM, LF Plus, Lloyd Instruments Ltd., UK)를 이용하여 ASTM D903-98 규격에 따라 24°C에서 100 mm/min의 crosshead speed로 측정되었다. 접착력이 좋은 시편과 좋지 않은 시편의 morphology 분석을 위한 field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) 이미지들은 Mira 3 (Tescan)를 이용하여 측정되었다.

## 3. 결과 및 고찰

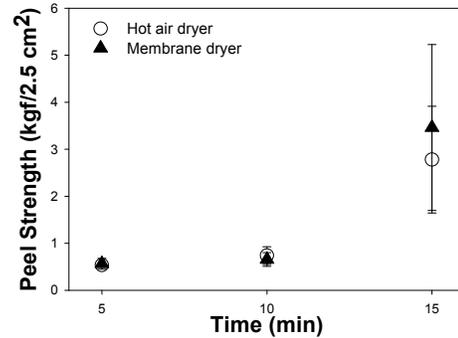
### 3.1. 접착 강도

본 실험에서 수용성 접착제의 경화 공정에 적용되는 제습 막 건조기 시스템의 최적 운영 조건을 찾고, 제습 막 건조기 시스템의 접착 성능에 미치는 영향을 연구하기 위해, 제습 막 건조기와 강제순환 건조기를 적용한 경화 공정을 통해 접착력(average peel strength)을 측정하여 비교 분석하였다. Figure 3에서는 제습 막 건조기와 강제순환 건조기를 활용하여 온도 70, 80°C, 경화 시간 5, 10, 15 min 조건에서 경화된 시편들의 접착력을 나타낸다.

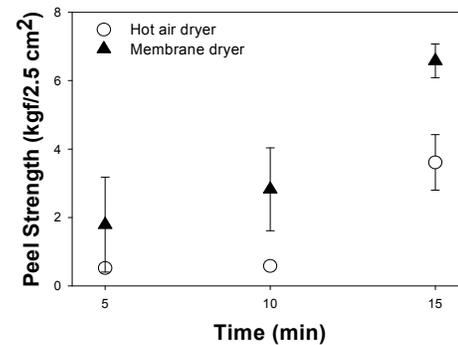
모든 시편들은 70, 80°C의 경화 온도 모두, 경화 시간이 증가할수록 접착력은 증가하였다. 일반적으로,

Table 1. Curing Conditions of the Specimens Showing High Average Peel Strength

Curing conditions	Average peel strength (kgf/2.5 cm <sup>2</sup> ) of hot air dryer	Average peel strength (kgf/2.5 cm <sup>2</sup> ) of membrane dryer
70°C/15 min	2.78 ± 1.13	3.46 ± 1.76
80°C/15 min	3.60 ± 0.81	6.58 ± 0.49



(a)

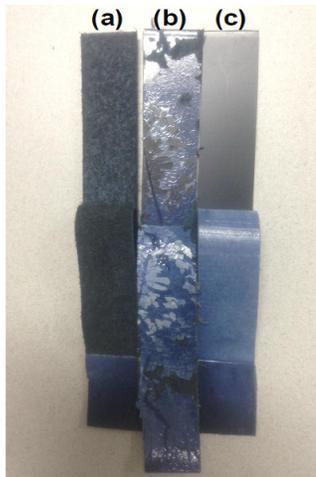


(b)

Figure 3. Average peel strength of specimens (a) 70°C (b) 80°C.

경화 시간이 짧을수록 접착력이 감소하는 이유는 inhibitors로 작용하는 물과 같은 잔여 용제 때문이다 [18-21]. Figure 3에서 보이는 바와 같이, 제습 막 건조기를 활용하여 경화된 시편들이 강제 순환 건조기를 활용하여 경화된 시편들보다 대부분 더 우수한 접착력을 가지는 경향을 보였다. 또한 비슷한 접착력을 가지는 경화 조건을 비교하면, 제습 막 건조기를 활용한 시편이 강제순환 건조기를 활용한 시편보다 더 낮은 경화 온도를 가지거나 경화 시간을 단축시켜, 생산성 향상과 에너지 저감의 효과를 가져다준다. 이는 제습 막을 투과하는 건조공기의 공급이 시편의 경화 시간을 단축하여 경화 효율을 증가시키는 이유 때문이다.

Table 1에서 보이는 바와 같이 높은 접착력을 가지게 하는 경화 조건은 제습 막 건조기와 강제순환 건



**Figure 4.** The peeled off specimens showing (a) high average peel strength, (b) intermediate average peel strength, and (c) low average peel strength.

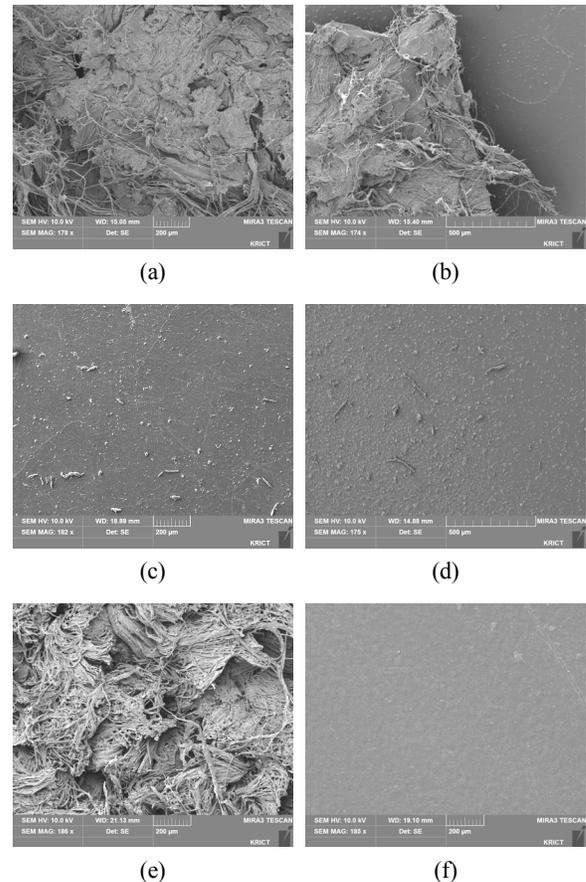
조기 모두 70°C/15 min, 80°C/15 min이다.

### 3.2. FE-SEM morphology

Figure 4는 접착 강도를 측정한 시편들의 사진으로, (a) 높은 접착력을 나타낸 시편, (b) 중간 접착력을 나타낸 시편, (c) 낮은 접착력을 나타낸 시편이다.

각 시편들의 경화 조건은 시편 (a)의 경우, 제습 막 건조기를 활용한 80°C/15 min이며, 시편 (b)의 경우에는 제습 막 건조기를 활용한 80°C/5 min, 시편 (c)는 제습 막 건조기를 활용한 70°C/5 min이다.

Figure 4(a) 시편의 표면 FE-SEM을 측정한 이미지는 Figure 5(a)에 나타냈으며, 이는 수용성 접착제와 폴리우레탄계 가죽 피착제가 서로 엉켜져 있음을 관찰하였다. 즉, 제습 막 건조기를 활용한 80°C/15 min의 경화 조건에서는 적절한 점도를 가지고, 수용성 접착제가 피착제에 골고루 도포되어 폴리우레탄계 가죽 피착제와 폴리프로필렌 피착제를 접합시키면서 공기가 trap되지 않아 crack이 전혀 없는 상태라고 할 수 있다. Figure 4(b) 시편의 표면 FE-SEM을 측정한 이미지는 Figure 5(b)와 Figure 5(c)이며, Figure 5(b)처럼 일부 부분은 수용성 접착제와 피착제가 서로 엉켜져 있지만 Figure 5(c)처럼 접착이 일어나지 않은 것을 확인할 수 있다. 이는 wetting이 골고루 되지 못한 결과인데, 점도 증가로 인해 폴리우레탄계 가죽 피착제와 폴리프로필렌 피착제를 접합시키면서 생긴 air가 빠지지 못하여 wetting이 골고루 되지 못하고 defect 형성으로 인한 crack 때문에 물성이 저하되는 것이라고 볼 수 있다. wetting은 침투력에 따라 좌우되며, 소재의 표면에너지와 접착제의 점도에 따라 큰 영향을 받는다. Figure 4(c) 시편의 표면 FE-SEM을 측정한 이미지는



**Figure 5.** Surface FE-SEM images of (a) the peeled off specimens showing high average peel strength, (b) and (c) intermediate average peel strength, (d) low average peel strength, (e) untreated PU leather substrate, and (f) untreated PP substrate.

Figure 5(d)이며, 이는 경화 온도와 시간이 비교적 낮고 짧은 이유로 인한 점도 감소 때문에 wetting이 감소하여 접착되지 않는 cohesive failure를 나타낸다. 경화 시간은 접착력(average peel strength)에 많은 영향을 미친다. 경화 시간이 짧을수록 낮은 접착 강도를 얻게 되는데, 이는 잔여용제가 접착제에서 inhibitors로 작용하기 때문이다[18-21]. Figure 5(e)와 5(f)는 Figure 5(a)-5(d)를 비교하기 위한 폴리우레탄계 가죽 피착제와 폴리프로필렌 피착제의 표면 FE-SEM을 측정한 이미지이다.

이와 같이 접착력 테스트한 시료의 접착제와 피착제 간의 파단면 관찰을 통해서, 수용성 접착제 경화 조건이 접착력 물성에 미치는 영향을 분석할 수 있었다. Figure 3에서 나타난 것과 같이, 기존 열풍 건조 경화 조건 80°C/15 min일 때 접착력 3 kgf/2.5 cm<sup>2</sup> 수준을 넘을 수 있었던 반면에, 제습 막 경화 조건 80°C/10 min 또는 70°C/15 min일 때 동등한 수준의 접착력을 얻을 수 있었다. 즉, 제습 막 시스템을 이용한

경화에서는, 수용성 접착제 중의 수분이 제습 막을 통해 충분히 효과적으로 제거됨으로서, 기존의 열풍 건조 시스템보다 낮은 온도에서 짧은 시간 동안의 경화 공정 조건에서도 충분한 접착력을 발휘할 수 있었던 것으로 판단된다. 더욱이, 제습 막 경화조건 80°C/15 min, 즉 기존 열풍 건조와 같은 조건에서 접착력은 2배 이상 증가하였다. 수용성 접착제의 효과적인 수분제거 과정이 접착력 개선에 중요하다고 할 수 있다[22,23].

#### 4. 결 론

본 연구에서는 수용성 접착제의 접착력 측정을 통해서, 제습 막 건조기 시스템을 활용한 최적의 경화 조건이 80°C/15 min, 70°C/15 min임을 관찰하였고, 제습 막 건조기와 강제순환 건조기의 경화 공정을 통한 접착 성능 분석을 통해 제습 막 건조기 시스템의 효과를 확인하였다.

제습 막 건조기를 활용하여 경화된 시편들이 강제순환 건조기를 활용하여 경화된 시편들보다 더 우수한 접착력을 가지는 점을 확인하였다. 또한 비슷한 접착력을 가지는 경화 조건을 비교하면, 제습 막 건조기(경화 조건 : 70°C/15 min, 80°C/10 min)를 활용한 시편이 강제순환 건조기(경화조건 : 80°C/15 min)를 활용한 시편보다 더 낮은 경화 온도를 가지거나 경화 시간을 단축시켜, 생산성 향상과 에너지 저감의 효과를 가져다준다. 이는 제습 막을 투과하는 건조공기의 공급이 시편의 경화 시간을 단축하여 경화 효율을 증가시키는 이유 때문이다.

또한 접착력이 높은 시편, 중간 값을 가진 시편, 낮은 시편의 morphology는 표면 FE-SEM 측정을 통해 관찰되었다. 경화 시간이 짧을수록 낮은 접착 강도를 얻게 되는데, 이는 잔여용제가 접착제에서 inhibitors로 작용하기 때문이다. 제습 막 건조기를 활용한 경화 조건 80°C/15 min의 FE-SEM 이미지는 적정한 점도를 가지고, 수용성 접착제가 피착체에 골고루 도포되어 폴리우레탄계 가죽 피착제와 폴리프로필렌 피착제를 접합시키면서, 피착제들과 접착제 간의 강한 화학적 결합을 가지게 되어 높은 접착 강도가 나오는 것으로 나타났다.

#### 참 고 문 헌

1. I. Svab, V. Musil, and M. Leskovac, *Acta Chimica Slovenica*, **52**, 264 (2005).
2. G. Tao, A. Gong, J. Lu, H. J. Sue, and D. E. Bergbreiter, *Macromolecules*, **34**, 7672 (2001).
3. J. I. Weon and K. Y. Choi, *Macromolecular Research*, **17**, 886 (2009).
4. M. Barczewski, D. Matykiewicz, and J. Andrzejewski, *Macromolecular Research*, **23**, 850 (2015).
5. B. Goss, "Practical Guide to Adhesive Bonding of small Engineering Plastic and Rubber Parts", Smithers Rapra Technology, U.K. (2010).
6. J. Balart, V. Fombuena, J. M. Espana, L. Sanchez, and R. Balart, *Materials & Design*, **33**, 1 (2012).
7. N. Micheal, D. Jost, S. Slike, and L. Uwe, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **24**, 171 (2004).
8. M. D. Green, F. J. Guild, and R. D. Adams, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **22**, 81 (2002).
9. E. Tomasetti, D. Daoust, R. Legras, P. Bertrand, and P. G. Rouxhet, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **15**, 1589 (2001).
10. H. Tang and D. C. Martin, *Journal of Materials Science*, **37**, 4783 (2002).
11. E. Dayss, G. Leps, and J. Meinhardt, *Surface and Coatings Technology*, **986**, 116 (1999).
12. A. Firas, G. Michael, K. Georgina, F. Bronwyn, and J. P. Paul, *Progress in Polymer Science*, **34**, 948 (2009).
13. G. S. Choi, D. J. Kim, G. Y. Lee, and T. W. Lee, Korea Patent 1390119 (2014).
14. J. H. Chun, J. M. Chun, B. Y. Jung, and J. S. Yoo, Korea Patent 1108539 (2012).
15. I. C. Jin, Korea Patent 2008-0015698 (2008).
16. Y. M. Choi, H. S. Choi, S. W. Jang, J. Y. Jung, and H. T. Kim, Korea Patent 0575043 (2006).
17. H. S. Kim, B. K. Seo, H. M. Yu, Y. J. Choi, and S. J. Jeong, Korea Patent 1388081 (2014).
18. S. J. Paul, M. Leach, F. A. Rueggeberg, and D. H. Pashley, *Journal of Dentistry*, **27**, 209 (1999).
19. T. Jacobsen and K. J. Soderholm, *Dental Materials*, **11**, 132 (1995).
20. M. Miyazaki, J. A. Platt, H. Onose, and B. K. Moore, *Operative Dentistry*, **21**, 167 (1996).
21. M. Miyazaki, N. Hirohata, K. Takagaki, H. Onose, and B. K. Moore, *Journal of Dentistry*, **27**, 203 (1999).
22. S. H. Lee, J. M. Cheon, B. Y. Jeong, H. D. Kim, and J. H. Cheon, *Journal of Adhesion and Interface*, **16**(4), 156 (2015).
23. J. H. Choi, and M. C. Lee, *Journal of Adhesion and Interface*, **14**(2), 88 (2013).